

Positively photosensitive resin composition

Publication number: CN1293772 (A)

Publication date: 2001-05-02

Inventor(s): KENJI SUSUKIDA [CH]; MASATO ARANO AKIO NISHIKAWA [CH]

Applicant(s): CLARIANT INT LTD [CH]

Classification:






- international: H01L21/027; G03F7/023; H01L21/02; G03F7/023; (IPC1-7): G03F7/023; H01L21/027

- European: G03F7/023

Application number: CN20008000062 20000113

Priority number(s): JP19990017832 19990127

Also published as:

 EP1067435 (A1) US6391513 (B1) TW477915 (B) JP2000214582 (A) WO0045223 (A1)

Abstract not available for CN 1293772 (A)

Abstract of corresponding document: EP 1067435 (A1)

The positive-working radiation sensitive resin composition which has high sensitivity, high resolution and no residues in development and ability to form a pattern having a good profile. The positive-working radiation sensitive resin composition contains a mixed radiation sensitive novolak resin comprising the mixture of 1,2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic acid ester of an alkali soluble novolak resin and 1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid ester of an alkali soluble novolak resin, wherein the ratio by weight of the 1,2-naphthoquinonediazide-4-sulfonyl group and 1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group ranges from 5 : 95 to 20 : 80.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/023

H01L 21/027

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800062.X

[43] 公开日 2001 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1293772A

[22] 申请日 2000.1.13 [21] 申请号 00800062.X

[30] 优先权

[32] 1999.1.27 [33] JP [31] 17832/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/00129 2000.1.13

[87] 国际公布 WO00/45223 日 2000.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.22

[71] 申请人 克拉瑞特国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

[72] 发明人 薄田谦二 西川雅人 荒野明男

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 正性辐射敏感性树脂组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种正性光敏树脂组合物,该组合物具有高敏感性、高分辨能力并能形成无结渣且具有优异形状的图案。所述组合物包含光敏性酚醛清漆树脂,所述树脂是由碱性酚醛清漆树脂的酐与 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酸和其酐及 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸组成的;其中 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基和 5-磺酰基的重量比为 5:95~20:80。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种正性辐射敏感性树脂组合物，其包含碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物化合物间的部分酯化产物，其中，所述的部分酯化产物包含 1,2-苯醌二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-苯醌二叠氮化物-5-磺酸酯，与所述部分酯化产物相连接的 4-磺酰基和 5-磺酰基的重量比为 5:95~20:80。

2. 根据权利要求 1 的正性辐射敏感性树脂组合物，其中，碱溶性酚醛清漆树脂在 2.38wt%的四甲基氢氧化铵水溶液中的溶解速度为 10~300Å/秒。

说明书

正性辐射敏感性树脂组合物

发明领域

本发明涉及一种新的正性辐射敏感性树脂组合物,特别涉及一种包含辐射敏感性酚醛清漆树脂的正性辐射敏感性树脂组合物,这种组合物适用于生产半导体集成电路,产生在 LCD 仪表板中液晶显示装置的显示表面,适用于生产用于热位差等的电路衬底等的用途。

发明背景

在生产半导体集成电路如 LSI、制备在 LCD 仪表板中液晶显示装置的显示表面、生产用于热位差等的电路衬底等用途的广泛领域中,照相平印术一直被用来形成微型元件或进行精细加工。在照相平印术中,采用正性或负型辐射敏感性树脂组合物形成抗蚀剂图案。这些辐射敏感性树脂组合物中,含有碱溶性树脂和酞二叠氮化物化合物的光敏剂的那些组合物是最常规采用的正性辐射敏感性树脂组合物。作为此类组合物,在许多文献中描述了具有不同配方的组合物,例如“酚醛清漆树脂/酞二叠氮化物”,所述文献例如为:JP 已审专利公开第 23570/1979 号(US 专利 3,666,473)和第 30850/1981 号(US 专利 4,115,128),JP 未审专利公开第 73045/1980 号、第 205933/1986 号 and 第 51459/1987 等。

从同时考虑酚醛清漆树脂和光敏剂的观点出发,目前已深入研究含酚醛清漆树脂及酞二叠氮化物化合物的那些组合物。

并且,考虑到酚醛清漆树脂,业已开发出新的树脂。此外,通过改善常规已知树脂的性质也已获得了具有优异性能的辐射敏感性树脂。例如,现有技术已提供了具有优异性能的辐射敏感性树脂组合物,这些组合物包括:采用了具有特定分子量分布的酚醛清漆树脂的组合物,如 JP 未审专利公开第 140235/1985 号和第 105243/1989 号;使用经分馏从中除去树脂的低分子量组分的酚醛清漆树脂的组合物,如 JP 未审专利公开第 97347/1985 号和第 189739/1985 号以及 JP 专利公开第 2590342 号。考虑到光敏剂,人们已进行了多种尝试以开发新的醌二叠氮化物化合物和新的醌二叠氮化物磺酸盐。此外,还有人提出通过对特定的酚醛清漆树脂与醌二叠氮化物磺酸盐进行组合(例如 JP 专利公开第 90622/1997 号)或者对特定的溶解促进剂与碱溶性树脂如酚醛清漆树脂的醌二叠氮化物磺酸盐进行组合(如 JP 未审专利公开第 69077/1998 号)以对特性进行改进。上述的 JP 未审专利公开第 90622/1997 号和第 69077/1998 号均一般性地描述了如何通过使用在 4 位或 5 位上具有磺酸基团的醌二叠氮化物化合物来形成醌二叠氮化物磺酸盐,进而,还描述了这种在 4 位或 5 位上具有磺酸基团的醌二叠氮化物磺酸盐如何进行组合使用,但是,上述文献并未具体公开有关组合使用时的效果、其混合比例及具体的实施例。

由于各种技术的发展,目前有大量的正性辐射敏感性树脂组合物投入使用,辐射敏感性树脂涂层与被所分解的线宽度之间的厚度比例已改进至约 5:1。

另一方面,半导体集成电路的集成程度逐年增加,在其生产过程中,已要求线宽度低于亚微米级的图案加工技术。在要求这种超精细加工的应用场合,考虑到生产成本,不仅要求优异的图



案再现性，而且应具备很高的分辨率，也就要求在生产中通过高敏化作用来改善生产能力(单体时间的产量)。但是，常规公知的辐射敏感性树脂组合物还不能同时满足这些要求，因而还存在一些问题。

在存在上述问题的前提下，本发明目的就是提供一种具有高敏感性和高分辨率并可形成优良图案的正性辐射敏感性树脂组合物。

发明描述

经过深入研究，本发明的发明人发现，在包含由碱溶性酚醛清漆树脂与苯醌二叠氮化物化合物间的酯化产物组成的辐射敏感性酚醛清漆树脂的正性辐射敏感性树脂组合物中，如果所述的由碱溶性酚醛清漆树脂与苯醌二叠氮化物化合物间的两种酯化产物组成的辐射敏感性酚醛清漆树脂在磺酸基团的取代位置不同，并且取代基的混合比例是在特定范围内，则形成的正性辐射敏感性树脂组合物具有高敏感性、高分辨率并能够形成优异的图案，这是从现有技术中不能预期的，在此发现的基础上完成了本发明。

因此，本发明涉及一种正性辐射敏感性树脂组合物，其包含碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物化合物间的部分酯化产物(辐射敏感性酚醛清漆树脂)，其中，所述的部分酯化产物包含 1,2-苯醌二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-苯醌二叠氮化物-5-磺酸酯，与所述部分酯化产物相连接的 4-磺酰基和 5-磺酰基的重量比为 5:95~20:80。

以下更详细地描述本发明。

用作制备本发明辐射敏感性酚醛清漆树脂原料的碱溶性酚

醛漆树脂为酚醛漆型酚树脂，其是由酚之一或其混合物与醛如福尔马林进行缩聚生产的。酚与醛的缩聚反应可采用任一种常规已知的方法进行，例如采用草酸作为催化剂。

碱溶性酚醛漆树脂可以是一种通过适宜的分选处理如再沉积过程从中除去低分子组分的树脂。低分子组分的脱除通常在碱溶性酚醛漆树脂与苯醌二叠氮化物化合物进行反应之前进行。或者，在碱溶性酚醛漆树脂与苯醌二叠氮化物化合物反应之后，将反应产物以与如上所述处理酚醛漆树脂的分选过程相同的方式进行处理，从而，从反应产物中除去低分子组分，所获得的辐射敏感性酚醛漆树脂与那些早先从其中除去低分子组分的酚醛漆树脂类似。但是，考虑到安全性以及在分选处理时由于加热导致的辐射敏感性功能基团可能的失活，所述的分选处理优选在反应之前进行。如果采用经分选处理除去低分子组分的酚醛漆树脂，有可能达不到所需的分辨率，因而，优选掺入预定的溶解抑制剂。

在本发明中，优选使用的碱溶性树脂的溶解速度为 $10\sim 300\text{\AA}/\text{秒}$ ，按照“酚醛漆树脂溶解速度测量方法”测得，测量采用 $2.38\text{wt}\%$ 的四甲基氢氧化铵进行。如果碱溶性酚醛漆树脂的溶解速度低于 $10\text{\AA}/\text{秒}$ ，则这种酚醛漆树脂可能会造成敏感性减少并且残存一些不能溶解的物质。此外，使用这种酚醛漆树脂也很难达到高分辨率。如果溶解速度大于 $300\text{\AA}/\text{秒}$ ，则这种酚醛漆树脂对于形成抗蚀剂图案来说不是优选的，其原因是使用这种酚醛漆树脂时，在显影后，抗蚀剂膜厚度会减少很多，并且难以获得具有优异再现性和优异图案轮廓的抗蚀剂图案。

(酚醛漆树脂溶解速度测量方法)

将 20g 的酚醛清漆树脂溶解于 80g 的乳酸乙酯/乙酸正丁酯 (85/15) 混合溶剂中, 然后用 $0.5\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯过滤器进行过滤。将形成的树脂溶液用旋涂器 (LARC ULTIMA-1000, 由 Lithotec Japan Co. 制备) 涂敷至用 HMDS 处理过的 4-英寸硅片上, 在加热板上于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 90 秒, 形成 $1\mu\text{m}$ 厚的抗蚀剂涂层。涂层的厚度通过膜厚度测量装置 (Lambda Ace, 由 Dainippon Screen Co. Ltd. 制备) 进行精确测量。此后, 将所获得的硅片浸于碱性显影剂溶液中, AZ^{\circledR} 300MIF 显影剂 (2.38wt% 的四甲基氢氧化铵水溶液), 所述显影剂由 Clariant (Japan) K.K. 于 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制得, 测量在硅片上的树脂涂层完全溶解所需的时间。酚醛清漆树脂的溶解速度由涂层厚度及所测量的溶解时间计算。

作为用来生产上述碱溶性酚醛清漆树脂的酚, 可以采用: 甲酚, 如邻甲酚、对甲酚和间甲酚; 二甲酚, 如 3,5-二甲酚、2,5-二甲酚、2,3-二甲酚和 3,4-二甲酚; 三甲基苯酚, 如 2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚和 3,4,5-三甲基苯酚; 叔丁基苯酚, 如 2-叔丁基苯酚、3-叔丁基苯酚和 4-叔丁基苯酚; 甲氧基苯酚, 如 2-甲氧基苯酚、3-甲氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、2,3-二甲氧基苯酚、2,5-二甲氧基苯酚和 3,5-二甲氧基苯酚; 乙基苯酚, 如 2-乙基苯酚、3-乙基苯酚、4-乙基苯酚、2,3-二乙基苯酚、3,5-二乙基苯酚、2,3,5-三乙基苯酚和 3,4,5-三乙基苯酚; 氯苯酚, 如邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚和 2,3-二氯苯酚; 间苯二酚, 如间苯二酚、2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚和 5-甲基间苯二酚; 邻苯二酚如 5-甲基邻苯二酚; 焦没食子酚, 如 5-甲基焦没食子酚; 双酚, 如双酚 A、B、C、D、E 或 F; 羟甲基苯酚, 如 2,6-二羟甲基-对甲酚; 萘酚, 如 α -萘酚、 β -萘酚等。它们可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为醛，可以使用：水杨醛、低聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羟基苯甲醛、氯乙醛等以及福尔马林。它们可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

另一方面，构成本发明辐射敏感性酚醛清漆树脂的 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸酯可以现有技术中任一种公知的方法来生产。其制备过程通常是，将 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰卤和/或 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰卤与如上所述的碱溶性酚醛清漆树脂一起溶解于一种溶剂中，随后在混合物中加入一种碱如三乙胺。由于反应基本上定量进行，因此，可调节用于反应体系中的 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰卤或 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰卤以控制酯取代基的量。

在本发明中，1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰卤的优选实施例包括：1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰氯，1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰卤的优选实施例包括 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰氯。

至于萘醌二叠氮化物化合物与碱溶性酚醛清漆树脂的反应取代比例，优选以所述酚醛清漆树脂的羟基基团的氢原子为基准为 3.5~25mol%，更优选 4~15mol%。如果反应取代比例低于 3.5mol%，则几乎难以达到所需的分辨率，而当该值大于 25mol%时，将会导致正性图案具有显影残余物并趋于形成较差的图案轮廓。

在本发明中，如上所述的 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基和 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰基优选以重量比例为 5:95 至 20:80 的混合物使用。如果 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基的比例低于 5%，则形成的组合物分辨率会较差，并且，在显影过程中，会产生浮渣，密纹特性也会变劣。另一方面，如果 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基的比例超过 20%，则图案的形状会变差。1,2-萘醌

二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸酯的混合物可通过使相应的萘醌二叠氮化物与酚醛清漆树脂分别进行反应以生产 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酸酯或 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸酯，随后将它们以预定的比例混合，或者使已按照预定比例混合的萘醌二叠氮化物与酚醛清漆树脂与酚醛清漆树脂反应。但是，优选采用前一种方法，其中，分别生产 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸酯，然后将它们混合。

用于溶解本发明辐射敏感性酚醛清漆树脂的溶剂包括：乙二醇单烷基醚，如，乙二醇单乙基醚；乙二醇单烷基醚乙酸酯，如乙二醇单甲基醚乙酸酯和乙二醇单乙基醚乙酸酯；丙二醇单烷基醚，如丙二醇单甲基醚和丙二醇单乙基醚；丙二醇单烷基醚乙酸酯，如丙二醇单甲基醚乙酸酯和丙二醇单乙基醚乙酸酯；乳酸酯，如乳酸甲酯和乳酸乙酯；芳族烃，如甲苯和二甲苯；酮如甲乙酮、2-庚酮和环己酮；酰胺如 N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；内酯如 γ -丁内酯。这些溶剂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

如果需要的话，可在本发明的正性辐射敏感性树脂组合物中掺入包含如前所述 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酸酯和 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酸酯以外的萘醌二叠氮化物基团的光敏剂。这些光敏剂是通过使萘醌二叠氮化物磺酰卤或萘醌二叠氮化物磺酰卤与具有能够和这些磺酰卤进行缩合反应的官能团的低分子或高分子化合物反应获得的。可与磺酰卤缩合的官能团包括羟基、氨基等。其中，特别优选羟基。含有羟基的化合物包括：对苯二酚；间苯二酚；羟基苯醌，如 2,4-二羟基二苯醌、2,3,4-三羟基二苯醌、2,4,6-三羟基二苯醌、2,4,4'-三羟基二苯醌、2,3,4,4'-四羟基二苯醌、2,2',4,4'-四羟基二苯醌和 2,2',3,4,6'-五羟基二

苯酮；羟基苯基烷烃，如双(2,4-二羟基苯基)甲烷、双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷和双(2,4-二羟基苯基)丙烷；和羟基三苯基甲烷，如4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基苯基甲烷和4,4',2'',3'',4''-五羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷。这些光敏剂可以单独使用或以两种或多种组合使用。

具有酚性羟基的低分子化合物可作为本发明的正性辐射敏感性树脂组合物中辐射敏感性树脂组合物的溶解抑制剂掺入。它们的说明性实施例为：4,4',4''-次甲基三苯酚、2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、4,4',4''-次乙基三苯酚、4-[双(4-羟基苯基)甲基]-2-乙氧基苯酚、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2,3-二甲苯基苯酚]、4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2,6-二甲苯基苯酚]、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2,6-二甲苯基苯酚]、2,2'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[3,5-二甲苯基苯酚]、2,2'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[3,5-二甲苯基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2,3,6-三甲苯基苯酚]、4-[双(3-环己基-4-羟基-6-甲基苯基)甲基]-1,2-苯二醇、4,6-双[(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲基]-1,2,3-苯三醇、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[3-甲基苯酚]、4,4',4''-(3-甲基-1-亚丙-3-基)三苯酚、4,4',4'',4'''-(1,4-亚苯基二次甲基)四苯酚、2,4,6-三[(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲基]-1,3-苯二醇、2,4,6-三[(3,5-二甲基-2-羟基苯基)甲基]-1,3-苯二醇、4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基-3,5-双[(羟基-3-甲基苯基)甲基]苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双[2,6-双(羟基-3-甲基苯基)甲基]苯酚等。如果使用这些具有酚性羟基基团的低分子化合物，则它们的用量通常为2-20重量份，以100重量份辐射敏感性酚醛清漆树脂为基准。

如果需要的话，在本发明的正性辐射敏感性树脂组合物中

还可掺入常规用作正性辐射敏感性树脂组合物添加剂的染料、粘合助剂、表面活性剂等。染料的实施例包括：甲基紫、结晶紫、孔雀石绿等；粘合助剂的实施例包括：烷基咪唑啉、丁酸、烷基酸(alkyl acid)、多羟基苯乙烯、聚乙烯基甲基醚、叔丁基酚醛清漆、环氧硅烷、环氧聚合物、硅烷等；表面活性剂的实施例包括：非离子表面活性剂，如聚乙二醇和其衍生物，如聚丙二醇、聚氧乙烯月桂基醚等，含氟表面活性剂，如 Fluorad(商品名；由 Sumitomo 3M Ltd.生产)、Megafac(商品名；由 Dainippon Ink & Chemicals, Inc.生产)、Sulflon(商品名；由 Asahi Glass Co., Ltd.生产)或有机硅氧烷表面活性剂如 KP341(商品名；Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)。

进而，本发明的正性辐射敏感性树脂组合物可与诸如 TIN、SIN、SION 的无机抗反射涂料或诸如 AZ® BARLi、AZ® BARLi II [由 Clariant (Japan) K.K.生产]的有机抗反射涂料组合使用。

本发明的正性辐射敏感性树脂组合物可通过旋涂法等涂敷至衬底如具有抗反射涂层的硅片上，将涂敷了辐射敏感性树脂组合物的衬底进行烘烤以形成辐射敏感性树脂涂层。在其上涂敷了辐射敏感性树脂涂层的衬底再进行辐射照射，如采用紫外线、远紫外线、X-射线或电子束，并用碱性显影溶剂进行显影，形成具有高分辨率和优异图案轮廓的抗蚀剂图案。

实施例

通过下述实施例进一步说明本发明，但是，所述实施例并非对本发明保护范围的限制。

合成实施例 1：合成酚醛清漆树脂 A

将 80 g 的间甲酚、120 g 的对甲酚、112 g 的 37% 的福尔马林水溶液及 0.32 g 的草酸加至 1L 的可分开的烧瓶中，所述烧瓶备有搅拌器、冷凝器和温度计，在搅拌下加热至 100 °C，随后反应 16 小时。此后，将温度升温至 200 °C，将压力逐渐减至 1mmHg 以除去水、未反应的甲酚单体、甲醛、草酸等。然后，从烧瓶中取出熔化的酚醛清漆树脂，将其冷却至室温以固化，经回收反应产物。按照凝胶渗透色谱法(GPC)，在如下所述的条件下测量所获得的酚醛清漆树脂 A 的分子量。采用聚苯乙烯标准测得的酚醛清漆树脂 A 的重均分子量为 6,800。通过上述“酚醛清漆树脂溶解速度测量方法”测得酚醛清漆树脂 A 对 2.38wt% 四甲基氢氧化铵水溶液中的溶解速度为 199 Å/秒。

根据 GPC 测量酚醛清漆树脂

柱：GPC 柱由 Showa Denko K.K. 制备(KF-804 单柱、KF-802 双柱和 KF-801 单柱)

流动速度：1.0ml/分

流动相：四氢呋喃(THF)用作液相色谱级

柱温：40°C

合成实施例 2：合成辐射敏感性酚醛清漆树脂 A

将 60 g 的酚醛清漆树脂 A、6.71 g 的 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰氯和 250 g 的丙酮加入 1L 的三颈可分离烧瓶中，所述烧瓶备有搅拌器、滴液漏斗和温度计，搅拌直至完全溶解。然后，将烧瓶浸入冰浴中直至烧瓶内容物的温度降至 15 °C，撤去冰浴。

然后, 将 3.83 ml 的三乙胺溶解于 25 ml 的丙酮中并加入滴液漏斗中, 再在 1 小时内滴加至烧瓶内的混合物中。在搅拌 10 分钟后, 将烧瓶的内容物进行过滤以除去三乙胺盐酸盐。此后, 在搅拌下再将滤液逐渐滴加至 4,000 ml 的 0.1 N 盐酸水溶液中, 获得一种沉淀。将该沉淀用水洗涤, 过滤, 在 40 °C 下减压干燥 48 小时, 获得辐射敏感性酚醛清漆树脂 A。

合成实施例 3: 合成辐射敏感性酚醛清漆树脂 B

以与合成实施例 2 相同的方式进行合成, 只是将 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰氯改为 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰氯, 从而获得辐射敏感性酚醛清漆树脂 B。

实施例 1-5, 比较例 1-5

将 50 g 的混合辐射敏感性酚醛清漆树脂(其中, 在合成实施例 2 或 3 中制得的辐射敏感性酚醛清漆树脂 A 和 B 分别以下表 1 所示比例加入)和 0.05 g 的表面活性剂 Megafac R-08(由 Dainippon Ink & Chemicals, Inc.生产)溶解于 80 g 乳酸乙酯/乙酸正丁酯(85/15)的混合溶剂中。将这些溶液通过 0.5 μ m 的聚四氟乙烯过滤器过滤, 获得实施例 1-5 和比较例 1-5 的正性辐射敏感性树脂组合物。

按照在以下的“辐射敏感性树脂组合物评价”中的方法, 将所获得的实施例 1-5 和比较例 1-5 的正性辐射敏感性树脂组合物分别进行涂敷, 曝光和显影, 形成正性抗蚀剂图案, 然后按照下述评价标准对其敏感性、分辨率、图案形式、结渣及密纹特性进

行评价。结果示于表 1。

(辐射敏感性树脂评价)

采用旋涂器将正性辐射敏感性树脂组合物涂敷至 HMDS-处理过的 4-英寸硅片上,所述旋涂器为由 Lithotec Japan Co.制备的 LARC ULTIMA-1000,对涂层于加热板上在 110℃下预烘烤 120 秒,形成约 6 μ m 厚的抗蚀剂涂层。辐射敏感性树脂涂层的厚度采用膜厚测量装置进行测量,所述装置为由 Dainippon Screen Co., Ltd 制造的 Lambda Ace。将硅片采用曝光波长为 436nm(DSW6400, 由 GCA Co., Ltd.制造, NA=0.42)的 g-线曝光装置或曝光波长为 365nm(LD-5015iCW, 由 Hitachi Ltd., 制造, NA=0.50)的 i-线曝光装置以逐步改变曝光量进行曝光。曝光后,将硅片浸入碱性显影剂(AZ[®] 300MIF 显影剂, 2.38 wt%四甲基氢氧化铵水溶液)[由 Clariant(Japan) K. K.制造]中于 23℃下显影 5 分钟获得正性抗蚀剂图案。

(1) 敏感性

“敏感性”是以曝光能量进行评价,即当使用 g-线曝光装置时能够如通过标线图案所设计的形成分隔开的 1.2 μ m 的间隔所需的曝光能量,和为当使用 i-线曝光装置时能够如通过标线图案所设计的形成分隔开的 1.0 μ m 的间隔所需的曝光能量。

(2) 分辨率

通过如上(1)所述的曝光量可分辨的最小图案尺寸。

(3) 图案形式

在扫描电镜(SEM)下观察硅片上抗蚀剂图案的分隔开的空间的截面形式,按照下述标准对图案形式进行评价:

○: 未观察到涂层厚度减小, 在由衬底起抗蚀剂涂层厚度2/3 高度处的图案尺寸增加低于+10%, 基于分隔开的地部的尺寸;

△: 未观察到涂层厚度减小, 图案尺寸增加为+10%至低于+15%;

×: 图案尺寸增加+15%或更多, 或者观察到涂层厚度有些减小。

(4) 结渣(显影残余物)

在扫描电镜(SEM)下观察在临界分辨率处分隔开的空间图案的图案形式, 结渣按照下述标准进行评价;

○: 在衬底上和抗蚀剂图案界面处未观察到显影残余物。

△: 轻微观察到显影残余物。

×: 观察到大量的显影残余物。

(5) 密纹

在扫描电镜(SEM)下观察在临界分辨率处分隔开的空间图案的图案形式, 按照下述标准评价密纹的存在。

○: 在抗蚀剂图案与衬底界面处未观察到图案的下部切口(under-cut)。

△: 观察到轻微的下部切口。

×: 观察到大量的下部切口。

表 1

	辐射敏感性酚醛 清漆树脂		敏感性 (mJ/cm ²)		分辨率 (μ m)		图案轮廓		结渣	密纹
	A 加入量	B 加入量	g-线	i-线	g-线	i-线	g-线	i-线		
实施例 1	5.0	95.0	570	780	0.90	0.70	○	○	○	○
实施例 2	7.5	92.5	570	780	0.90	0.70	○	○	○	○
实施例 3	10.0	90.0	580	755	0.90	0.70	○	○	○	○
实施例 4	15.0	85.0	610	750	0.90	0.75	○	○	○	○
实施例 5	20.0	80.0	640	745	0.90	0.75	○	○	○	○
比较例 1	-	100.0	560	770	1.00	0.80	○	○	×	×
比较例 2	2.5	97.5	565	770	0.90	0.75	○	○	△	○
比较例 3	25.0	75.0	670	740	0.95	0.80	○	△	○	○
比较例 4	30.0	70.0	700	730	0.95	0.90	△	△	○	○
比较例 5	50.0	50.0	820	710	0.95	1.00	△	△	○	△

发明效果

如以上详细描述，通过采用特定比例的两种特定的萘醌二叠氮化物-磺酸酯，本发明的正性辐射敏感性树脂组合物可实现现有技术中不能预期的高敏感性、高分辨率、无显影残余物及能够形成优异的图案。并且，本发明的正性辐射敏感性树脂组合物可广泛地生产半导体集成电路，制备在 LCD 仪表板中液晶显示装置的显示表面，生产用于热位差等的电路衬底等中用作抗蚀剂材料，在这些领域中，可以预期，微型化将会日益扩大。

工业实用性

本发明的正性辐射敏感性树脂组合物可在生产半导体集成电路，制备在 LCD 仪表板中液晶显示装置的显示表面，生产用于热位差等的电路衬底等中用作抗蚀剂材料。